

介孔硅改性聚醚砜纳滤膜对水中挥发性有机污染物的去除性能研究

李 明¹ 陈 靓² 苑 帅¹ 丁 莹¹ 苏 雅¹ 吉栋梁³ 俞学如³ 祝建中^{1*}

(1.浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室,河海大学环境学院,南京 210098;
2.江苏省秦淮河水利工程管理处,南京 210013;3.江苏省环境科学学会,南京 210000)

摘 要 甲醛、苯酚和三氯乙醛是 3 种主要的水中挥发性有机污染物,对环境造成了极大的危害。采用相转化法介孔硅改性聚醚砜(PES),制得介孔硅改性 PES 纳滤膜,探究反应时间和 pH 对介孔硅改性 PES 纳滤膜降解水中甲醛、苯酚和三氯乙醛的效果。研究表明:介孔硅改性 PES 纳滤膜最佳反应时间为 10min,溶液 pH=11 条件下,分别对水体中 3.0mg/L 甲醛、10.0mg/L 苯酚和 2.0mg/L 三氯乙醛进行降解,降解率分别达到 55.5%、42.5%和 67.7%。为水体中挥发性有机物甲醛、苯酚和三氯乙醛的去除提供了可行的途径。

关键词 挥发性有机物,反应条件,降解

Study on removal performance of mesoporous silicon modified polyethersulfone membrane for volatile organic pollutant in water

Li Ming¹ Chen Liang² Yuan Shuai¹ Ding Ying¹ Su Ya¹ Ji Dongliang³
Yu Xueru³ Zhu Jianzhong¹

(1.Key Laboratory of Shallow Water Lake Comprehensive Management and Resources Development, Education Ministry, College of Environmental, Hohai University, Nanjing 210098;
2.Project Management Office of Jiangsu Qinhuai River Water Conservancy, Nanjing 210013;
3.Jiangsu Environmental Science Society, Nanjing 210000)

Abstract Formaldehyde, phenol and trichloroacetaldehyde are three main volatile organic pollutants in water, which cause great harm to the environment. Mesoporous silicon modified PES nanofiltration membrane was prepared by phase inversion method. The effects of reaction time and pH on the degradation of formaldehyde, phenol and Trichloroacetaldehyde in water by the membrane were investigated. The results showed that the best reaction time 10 minutes, and pH value of solution was 11. The degradation rates of formaldehyde, phenol and Trichloroacetaldehyde were 55.5%, 42.5% and 67.7% respectively. It provided a feasible way for the removal of formaldehyde, phenol and three chloral aldehyde in water.

Key words volatile organic compound, reaction condition, degradation

随着人类工业文明的快速发展,尤其是水资源的污染问题尤为突出^[1-4]。而水中挥发性有机污染物不仅对环境和人体代谢的正常运行造成不利影响,而且极易引起空气灰霾和光化学烟雾等大气污染问题^[5]。尤其是对水中甲醛、苯酚和三氯乙醛的去除是科研人员关注的热点^[6-10]。

为了适应国家环境管理新形势,提高水中挥发性有机污染物的去除效率^[11]。本研究对介孔硅

改性的聚醚砜(PES)纳滤膜去除单一的甲醛、苯酚和三氯乙醛随时间和 pH 的变化进行了研究,得出了介孔硅改性的 PES 纳滤膜的最佳反应条件和降解率。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚乙烯吡咯烷酮、浓盐酸、无水乙醇、三嵌段共

基金项目:江苏省水利科技项目(516018612);江苏高校优秀学科建设工程资助项目(PAPD);国家重大仪器设备开发专项经费(2014YQ060773);
948 项目(30155045912);江苏省环保局科技项目(20165043212)

作者简介:李明(1993-),男,硕士,主要研究方向为环境应用材料。

联系人:祝建中(1970-),男,博士,教授,主要从事环境应用材料研究。

聚物 P123、正硅酸乙酯、*N,N*-二甲基乙酰胺,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

电动搅拌器(RW 20 型),德国 IKA 公司;电子天平(AUY120 型),岛津国际贸易上海有限公司;聚四氟乙烯内衬高压釜(KH-50 型),上海凌科实业发展有限公司;真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;管式炉(KTL-1400 型),南京大学仪器厂;超速离心机(3K30 型)、数显恒温磁力搅拌机(HJ-3 型),金坛市杰瑞尔电器有限公司;紫外-分光光度计(UV-Vis, UV-8000ST 型),上海元析仪器有限公司;pH 测定仪(HI5521 型),意大利哈纳公司。

1.2 介孔硅改性 PES 纳滤膜的制备

采用相转化法制备共混 PES 纳滤膜主要分为以下 3 个部分:(1)将三嵌段共聚物 P123 加到盐酸和去离子水的混合溶液中,采用电动搅拌器(RW 20 型,德国 IKA 公司)38℃ 搅拌 2h 以上,直至三嵌段共聚物 P123 完全溶解,然后加入正硅酸乙酯并搅拌 20h。将白色的悬浊液倒入聚四氟乙烯内衬高压釜(KH-50 型,上海凌科实业发展有限公司)100℃ 反应 24h,再用去离子水和乙醇冲洗、过滤并采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)烘干备用;(2)将 PES、1%(wt,质量分数,下同)无水氯化锂和 9%聚乙烯吡咯烷酮添加到 *N,N*-二甲基乙酰胺中,搅拌 20h,然后将第一步烘干的介孔硅材料按添量 0.2%加入溶胶中搅拌 4h,形成铸膜液,静置 72h 后用玻璃板和刮刀刮制成平板膜,并放入纯水中保存 24h;(3)将制成的平板膜采用管式炉(KTL-1400 型,南京大学仪器厂)在氮气保护下 120℃ 烧制 2h,以稳定介孔硅前驱体中形成的骨架结构,制备成介孔硅改性的 PES 纳滤膜(以下简称改性纳滤膜)。

1.3 样品的测试

采用紫外-分光光度计(UV-Vis, UV-8000ST 型,上海元析仪器有限公司)对样品吸附前后的浓度进行测试。采用 pH 测定仪(HI5521 型,意大利哈纳公司)对液体的 pH 进行测试。

2 结果与讨论

2.1 改性纳滤膜对水中甲醛的去除分析

2.1.1 反应时间对去除甲醛的影响

在甲醛浓度为 3.0mg/L 条件下,反应时间对改性纳滤膜去除甲醛的影响见图 1。从图可以看出,在反应前 10min 条件下,水中甲醛浓度从 3.0mg/L

迅速降至 1.6mg/L,改性纳滤膜对甲醛的去除效果明显;在反应超过 10min 后,改性纳滤膜对水中甲醛的去除效果变差;反应 50min 后,改性纳滤膜对水中甲醛的去除呈饱和态势。这是因为随着反应时间的增加,改性纳滤膜对甲醛的去除呈饱和态势。因此,改性纳滤膜去除水中甲醛的最佳反应时间拟定为 10min。

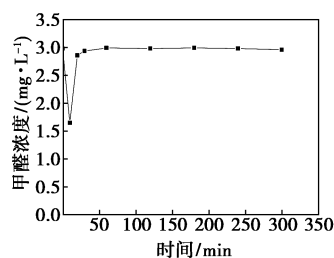


图 1 反应时间对改性纳滤膜去除甲醛的影响

2.1.2 溶液 pH 对去除甲醛的影响

在甲醛浓度为 3.0mg/L,反应时间为 10min 条件下,溶液 pH 对改性纳滤膜去除甲醛的影响见图 2。从图可以看出,随着 pH 的增加,改性纳滤膜对甲醛的降解率呈逐渐增大态势,在 pH=11 条件下,改性纳滤膜对甲醛的降解率最大达到 55.5%,对甲醛的去除效果最好^[12-15]。

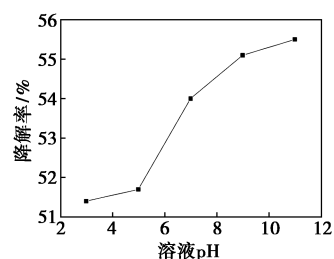


图 2 溶液 pH 对改性纳滤膜去除甲醛的影响

综上所述,在甲醛浓度为 3.0mg/L,溶液 pH=11,反应时间为 10min 条件下,改性纳滤膜对甲醛的降解率最大达到 55.5%。

2.2 改性纳滤膜对水中苯酚的去除分析

2.2.1 反应时间对去除苯酚的影响

在苯酚浓度为 10.0mg/L 条件下,反应时间对改性纳滤膜去除苯酚的影响见图 3。从图可以看出,浓度为 10.0mg/L 的苯酚溶液,经过改性纳滤膜处理后,水中苯酚的浓度呈迅速下降再缓慢上升的态势,在反应时间为 10min 条件下,苯酚溶液浓度为 8.4mg/L,改性纳滤膜对苯酚的去除效果显著;在反应 20min 后,改性纳滤膜对水中苯酚的去除效果变差。因此,改性纳滤膜去除苯酚的最佳反应时间拟定为 10min。

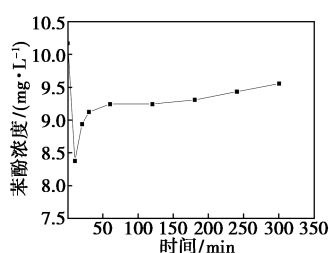


图3 反应时间对改性纳滤膜去除苯酚的影响

2.2.2 溶液 pH 对去除苯酚的影响

在苯酚浓度为 10.0mg/L, 反应时间为 10min 条件下, 溶液 pH 对改性纳滤膜去除苯酚的影响见图 4。从图可以看出, 随着 pH 的增加, 改性纳滤膜对苯酚的降解率呈逐渐增大态势, 在 pH=11 条件下, 改性纳滤膜对苯酚的降解率最大达到 42.5%。降解率的变化原因与苯酚在水中的解离度有关, 苯酚为有机弱酸, 其酸解离常数为 9.9, 水溶液的酸碱度会影响苯酚的解离度^[16-18]。

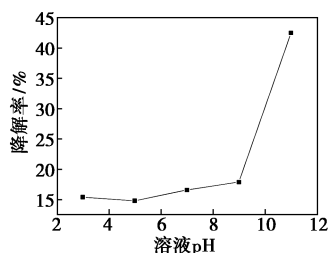


图4 溶液 pH 对改性纳滤膜去除苯酚的影响

综上所述, 在苯酚浓度为 10.0mg/L, 溶液 pH=11, 反应时间为 10min 条件下, 改性纳滤膜对苯酚的降解率最大达到 42.5%。

2.3 改性纳滤膜对水中三氯乙醛的去除分析

2.3.1 反应时间对去除三氯乙醛的影响

在三氯乙醛浓度为 2.0mg/L 条件下, 反应时间对改性纳滤膜去除三氯乙醛的影响见图 5。从图可以看出, 三氯乙醛经改性纳滤膜过滤后, 水中三氯乙醛的浓度呈先快速下降, 再缓慢上升直至基本稳定的态势, 在反应时间为 10min 条件下, 改性纳滤膜对水中三氯乙醛的去除效果明显, 三氯乙醛的浓度

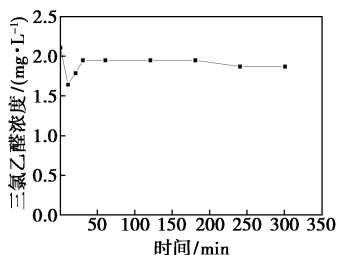


图5 反应时间对改性纳滤膜去除三氯乙醛的影响

从 2.0mg/L 下降至 1.6mg/L, 但在反应 20min 后, 改性纳滤膜对三氯乙醛的去除效果开始变差直至吸附达到饱和^[19]。因此, 改性纳滤膜去除三氯乙醛的最佳反应时间拟定为 10min。

2.3.2 溶液 pH 对去除三氯乙醛的影响

在三氯乙醛浓度为 2.0mg/L, 反应时间为 10min 条件下, 溶液 pH 对改性纳滤膜去除三氯乙醛的影响见图 6。从图可以看出, 随着 pH 的增加, 改性纳滤膜对三氯乙醛的降解率呈不断增大的趋势, 在 pH=11 条件下, 改性纳滤膜对三氯乙醛的降解率最大达到 67.7%。在碱性条件下, 增加了改性纳滤膜表面的 OH⁻, 增加了羟基自由基的量, 有利于改性纳滤膜对水中三氯乙醛的去除^[20]。

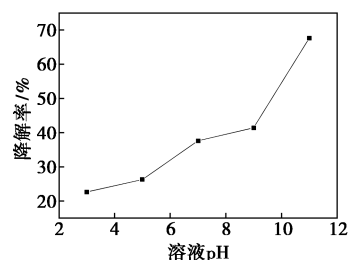


图6 溶液 pH 对改性纳滤膜去除三氯乙醛的影响

综上所述, 在三氯乙醛浓度为 2.0mg/L, 溶液 pH=11, 反应时间为 10min 条件下, 改性纳滤膜对三氯乙醛的降解率最大达到 67.7%。

3 结论

采用相转化法制得介孔硅改性 PES 纳滤膜, 并对水体中 3 种挥发性有机物甲醛、苯酚和三氯乙醛进行降解, 分析反应时间和 pH 的变化对改性纳滤膜的降解效果。研究表明: 采用介孔硅改性制得的 PES 纳滤膜对甲醛、苯酚和三氯乙烯具有较好的降解性能, 在改性纳滤膜反应时间为 10min, 溶液 pH=11 条件下, 分别对 3.0mg/L 甲醛、10.0mg/L 苯酚和 2.0mg/L 三氯乙醛进行降解, 降解率分别为 55.5%、42.5% 和 67.7%。在水处理领域具有较好的应用前景。

参考文献

- [1] 刘伟. 金属离子对氯化消毒副产物生成的影响及机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- [2] 张鉴达. MCM-41 介孔硅材料的改性及其对水中磷酸根的吸附研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2011.
- [3] 展先辉. 天津市石化行业 VOCs 源排放成分谱及排放特征研究[D]. 天津: 天津理工大学, 2015.

- [4] Shao M, Zhang Y, Zeng L, et al. Ground-level ozone in the pearl river delta and the roles of VOC and NO_x in its production[J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, 90(1): 512-518.
- [5] Goncharuk V V, Kavitskaya A A, Skil'skaya M D. Nanofiltration in drinking water supply[J]. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 2011, 33(1): 37-54.
- [6] 于旭彪. 蛭石基吸附材料的制备、改性及其对水中有机污染物的分离机理[D]. 广州: 华南理工大学, 2011.
- [7] 许敏, 张林生. H103 大孔树脂吸附苯酚性能研究[J]. *环境研究与监测*, 2010, 5(2): 15-17.
- [8] 孔繁鑫, 王小, 杨宏伟, 等. 纳滤控制饮用水中消毒副产物的研究进展[J]. *中国给水排水*, 2013, 29(18): 28-32.
- [9] 傅学敏, 刘丽君, 蔡广强, 等. 不同吸附剂对三氯乙醛及其前体物的去除[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(9): 4837-4841.
- [10] Xiao G, Long L. Efficient removal of aniline by a water-compatible microporous and mesoporous hyper-cross-linked resin and XAD-4 resin: a comparative study[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(17): 6465-6471.
- [11] Lu G C, Hao J, Liu L, et al. The adsorption of phenol by lignite activated carbon[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2011, 19(3): 380-385.
- [12] 郑浩, 于洋, 费娟, 等. 江苏省 72 份农村饮用水水质全分析[J]. *现代预防医学*, 2015, 42(12): 2263-2265.
- [13] 刘江. 含氮超高交联聚苯乙烯树脂的合成与吸附性能研究[D]. 长沙: 湖南师范大学, 2015.
- [14] 毕飞, 陈欢林, 高从培. 纳滤膜去除饮用水中微量有机物的研究进展[J]. *现代化工*, 2011, 31(7): 21-26.
- [15] Liao W, Gao S, Xie X, et al. Macroporous crosslinked hydrophobic/hydrophilic polystyrene/polyamide interpenetrating polymer network: synthesis, characterization, and adsorption behaviors for quercetin from aqueous solution[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 118(6): 3643-3648.
- [16] Vergili I. Application of nanofiltration for the removal of carbamazepine, diclofenac and ibuprofen from drinking water sources[J]. *Journal of Environmental Management*, 2013, 127: 177-187.
- [17] 环境保护部. HJ 601—2011 水质甲醛的测定乙酰丙酮分光光度法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2011, 12-81.
- [18] 王永京, 杨凯, 于建伟, 等. 饮用水处理中臭氧化副产物生成与控制研究[J]. *水处理技术*, 2016(6): 90-93.
- [19] Bond T, Goslan E H, Parsons S A, et al. Treatment of disinfection by-product precursors[J]. *Environmental Technology*, 2011, 32(1): 1-25.
- [20] 吴贤格, 陈启华, 肖贤明. 臭氧活性炭与背光催化联用降解水中三氯乙醛的研究[J]. *给水排水*, 2007, 33(s1): 28-32.
- 收稿日期: 2017-08-03
修稿日期: 2018-09-17

(上接第 270 页)

- [8] Khan A, Jacob C. Random and self-aligned growth of 3C-SiC nanorods via VLS-VS mechanism on the same silicon substrate[J]. *Ceramic International*, 2014, 135: 103-106.
- [9] Chen H, Cao Y G, Tang J X, et al. Fabrication of large-scale SiC fibers using carbamide as additives[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2001, 231: 4-7.
- [10] Zhang J, Jia Q, Zhang S, et al. One-step molten-salt-mediated preparation and luminescent properties of ultra-long SiC/SiO₂ core-shell nanowires [J]. *Ceramic International*, 2016, 42: 2227-2233.
- [11] Zhao Y, Xia H, Tang R, et al. A low cost preparation of C/SiC composites by infiltrating molten Si into gelcasted pure porous carbon preform [J]. *Ceramics International*, 2015, 41: 6478-6487.
- [12] Krishnarao R V, Mahajan Y R. Formation of SiC whiskers from raw rice husks in argon atmosphere[J]. *Ceramics International*, 1996, 22: 353-358.
- [13] 古卫俊, 贾素秋, 邱敬东, 等. 稻壳制备碳化硅晶须[J]. *硅酸盐学报*, 2014, 42(1): 28-32.
- [14] Wang Y, Tan S, Jiang D, et al. The effect of porous carbon preform and the infiltration process on the properties of reaction-formed SiC[J]. *Carbon*, 2004, 42(8/9): 1833-1839.
- [15] 张桂华, 史振国. 有机硅废触体的综合利用[J]. *化工新型材料*, 2005, 33(3): 56-58.
- 收稿日期: 2017-08-25
修稿日期: 2018-09-14

(上接第 274 页)

- [12] Lim C W, Song K, Kim S H. Synthesis of PPy/silica nanocomposites with cratered surfaces and their application in heavy metal extraction [J]. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 2012, 18(1): 24-28.
- [13] Huang X, Yu Y H, Llergo O L D, et al. Facile polypyrrole thin film coating on polypropylene membrane for efficient solar-driven interfacial water evaporation[J]. *Rsc Advances*, 2017, 7(16): 9495-9499.
- [14] 孙妍然, 周玉恒, 张厚瑞, 等. 酶解木质素改性制备 Cr(VI) 吸附剂[J]. *化工新型材料*, 2015, 43(10): 157-159.
- [15] Gopalakannan V, Viswanathan N. One pot synthesis of metal ion anchored alginate-gelatin binary biocomposite for efficient Cr(VI) removal[J]. *International Journal of Biological Macro-*
- molecules, 2016, 83: 450-459.
- [16] Sun X F, Liu C, Ma Y, et al. Enhanced Cu(II) and Cr(VI) biosorption capacity on poly(ethylenimine) grafted aerobic granular sludge [J]. *Colloids & Surfaces B Biointerfaces*, 2011, 82(2): 456-462.
- [17] Wei J, Wang W, Pan B, et al. Facile Fabrication of magnetic chitosan beads of fast kinetics and high capacity for copper removal[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(5): 3421.
- [18] Li C, Chen N, Zhao Y, et al. Polypyrrole-grafted peanut shell biological carbon as a potential sorbent for fluoride removal: sorption capability and mechanism[J]. *Chemosphere*, 2016, 163: 81-89.
- 收稿日期: 2018-04-09